

CLAUDE JACCARD

Professeur à l'Université de Neuchâtel

POSITION,
CONCEPTS ET MÉTHODES
DE LA PHYSIQUE DU SOLIDE

Extrait des

ANNALES GUÉBHARD

45^e année (1969)

1968

Editeur : FONDATION ADRIEN GUÉBHARD-SÉVERINE

Rue de l'Hôpital 16, Neuchâtel (Suisse)



POSITION, CONCEPTS ET MÉTHODES DE LA PHYSIQUE
DU SOLIDE¹

par CLAUDE JACCARD

1. LE CHEMIN SUIVI

Discipline scientifique relativement jeune, la physique du solide a connu depuis la seconde guerre mondiale un essor qui lui a fait prendre une place importante parmi les facteurs de développement industriel; par là même, elle exerce une influence significative sur l'évolution du mode de vie de chacun, le plus souvent à notre insu. D'autre part, sur le plan purement scientifique, elle a amassé une somme considérable de connaissances sur la matière, en faisant appel à la fois à des procédés expérimentaux toujours plus raffinés et à des méthodes théoriques souvent partagées avec d'autres branches de la physique. Pour mieux saisir la place qu'elle occupe, voyons d'abord quelle est son origine et quelle voie elle a suivie dans son développement.

Cette origine se situe dans la technologie, ou science des matériaux, qui est très étroitement liée à l'évolution de l'espèce humaine depuis son apparition. Certes, en utilisant de la pierre ou de l'os pour prolonger l'action de ses membres, l'homme préhistorique ne se livre pas encore à une science, mais en apprenant l'art du potier, il se met à modifier profondément des qualités de la matière: d'une substance ayant le caractère de la boue, il tire une substance nouvelle ayant le caractère de la pierre. Relevons ici que la technique du potier, toute préhistorique qu'elle soit, fait appel à de nombreuses propriétés étudiées de nos jours: la plasticité et la viscosité, la tension superficielle et la thixotropie, la dilatation thermique et la nucléation de phases cristallines; pour la coloration: les états d'oxydation et les états ioniques anormaux, les excitons et les imperfections de structure. On peut en dire autant de la métallurgie. Cependant, nous n'avons pas encore là de véritable science de la matière, mais seulement une technologie, un édifice compliqué de recettes trouvées empiriquement, restant presque inchangé jusqu'au XIX^e siècle et n'impliquant aucunement la connaissance de la structure de la matière.

Pourtant, certains modèles existent depuis l'antiquité: l'atomisme de Démocrite (V^e siècle avant J.-C.), rejeté par Aristote qui lui ne s'attache qu'aux qualités distinguant les diverses matières, selon qu'elles sont fusibles, conductives, ductiles, visqueuses, combustibles, etc. (Comme nous le verrons plus tard, ce sont ces qualités, résultant de la structure microscopique et de l'action collective des constituants, qui intéressent les physiciens du solide actuels). Au moyen âge, les alchimistes cherchent la relation entre ces qualités et les principes de l'univers, pour en changer les associations. Mais les éléments chimiques sont encore inconnus et, lorsque cette notion se dégage, elle ne

¹ Leçon inaugurale donnée à l'Université de Neuchâtel, le 6 mars 1968.

conduit pas à la connaissance de la matière solide, car la chimie s'intéresse dans ses débuts surtout à la composition et à la structure d'ensembles d'un nombre très restreint de particules. De son côté, la physique du XVII^e siècle, en devenant mathématique, abandonne résolument les idées d'Aristote et concentre son étude sur la masse, seul paramètre matériel invariant de l'époque. Les théories corpusculaires sont certes reprises, mais, mal fondées, elles ne livrent aucun résultat calculable et tombent rapidement dans l'oubli.

La minéralogie, par contre, est sur la bonne voie : au XVII^e siècle, Robert Hooke explique la forme extérieure de cristaux d'alun et de sel par des empilements de sphères. Cette idée se développe, on passe à des polyèdres tels que des cubes ou des rhomboèdres; à la fin du XVIII^e siècle, Haüy peut calculer, en se fondant sur de tels modèles, les angles que font entre elles les faces des cristaux, en complet accord avec les observations. Au XIX^e siècle, le seul progrès notable réside dans la découverte de la microstructure et de la texture des corps polycristallins, surtout dans les métaux et les alliages.

En 1912, il se produit une sorte de mutation : dans une expérience célèbre, Max von Laue réussit à mettre en évidence dans un cristal de zinc sulfuré une interférence de rayons X, découverts dix-sept ans plus tôt par Röntgen. Ainsi il démontre, d'une part, la nature ondulatoire des rayons X et, d'autre part, la périodicité de la structure des cristaux. Sa méthode est encore appliquée de nos jours, pour déterminer l'orientation spatiale du réseau cristallin (fig. 1); elle a donné naissance à des procédés qui permettent de calculer presque entièrement la forme, les dimensions et la structure des mailles dont il se compose. Comme la théorie moderne est fondée presque exclusivement sur cette structure périodique, on peut assigner cette date de 1912 à la naissance de la physique du solide.

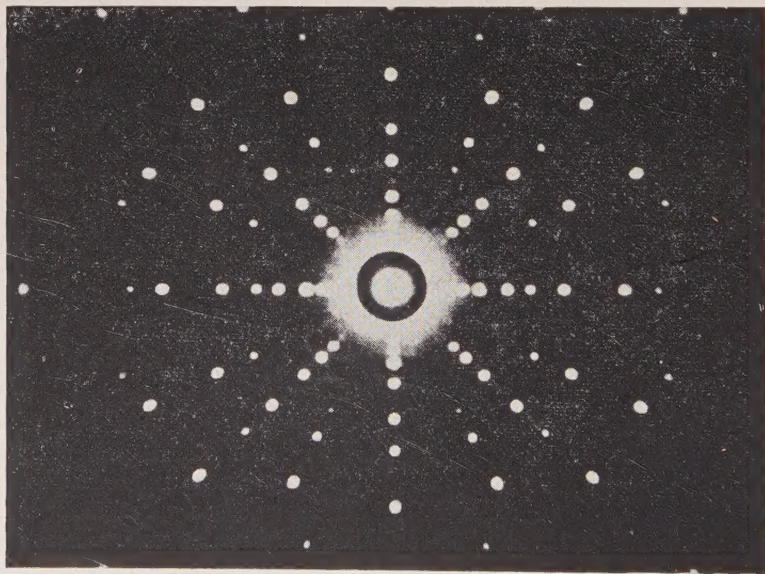


Fig. 1. Diffraction de rayons X dans le fluorure de lithium
(Photo : Institut de Physique de l'Université, Neuchâtel).

Cette notion fondamentale de périodicité, incapable d'expliquer à elle seule certains phénomènes, doit bien vite se compléter par celle de défaut de structure. Ce double concept s'applique alors avec succès à toutes les espèces de solides cristallins, passant des métaux qui occupaient d'abord une place prépondérante, aux semi-conducteurs, aux céramiques et aux polymères organiques. Cet élargissement du domaine de recherche est lié très étroitement au développement récent et très rapide de l'électronique, de l'aéronautique et de l'astronautique, ainsi que du génie nucléaire, qui réclament sans cesse des matériaux jouissant de propriétés nouvelles.

2. LA SITUATION ACTUELLE

Nous sommes ainsi amenés à la constatation suivante : issue de la technologie, la physique du solide lui sert maintenant de base scientifique, ce qui lui fait indirectement jouer un rôle fort important dans l'économie. Pour s'en rendre compte, il n'est que de considérer l'industrie électronique, presque entièrement conditionnée par les recherches et découvertes faites depuis la seconde guerre mondiale. Les diodes, transistors, résistances et capacités produits par cette industrie ont été utilisés en 1965, par exemple, pour fabriquer dans le monde entier quelque cent millions de postes récepteurs de radio et télévision, représentant un chiffre d'affaires de plus de dix milliards de francs. Et ce chiffre ne comprend pas les équipements pour les télécommunications, les ordinateurs, l'astronautique, le génie nucléaire et le secteur militaire.

Il est clair que le cas de l'électronique est extrême, mais beaucoup d'autres branches doivent leur développement actuel aux recherches faites en physique du solide durant ces dernières vingt années.

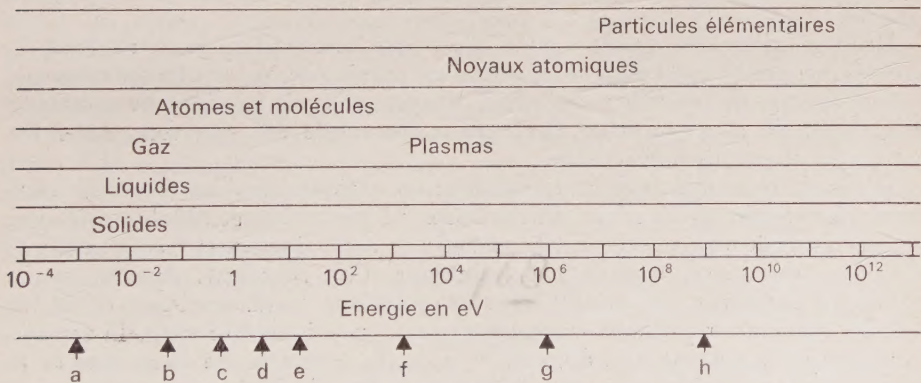


Fig. 2. Domaines d'application de la physique en fonction de l'énergie.

- a) Largeur de la bande d'énergie interdite de l'étain supraconducteur.
- b), c), d) Energies de fusion, d'évaporation et de formation de l'eau.
- e) Energie de combustion du propane.
- f) Energie de rayons X « mous » émis par l'aluminium.
- g), h) Energies de création respectives d'une paire électron-positron et d'une paire proton-antiproton.

Quittant maintenant le domaine économique, cherchons à placer la physique du solide dans le cadre général de la physique. Comme critère, nous pouvons par exemple considérer l'ordre de grandeur de l'énergie impliquée dans les phénomènes (fig. 2). Mesurant celle-ci en électronvolts (énergie acquise par un électron accéléré par une tension électrique d'un volt), nous constatons que le domaine qui nous est imparti se trouve tout au bas de l'échelle, l'énergie n'atteignant que la dizaine d'eV, mais étant très souvent inférieure; elle correspond aux valeurs impliquées dans les phénomènes de la vie quotidienne, tels que la fusion de la glace et l'évaporation de l'eau. Notons en passant que le spectre d'énergie relevant de la physique s'étend sur plus de 16 puissances de dix, de 10^{-4} eV (supraconducteurs) à plus de 10^{12} eV pour les particules élémentaires, en passant par les atomes et molécules, les plasmas et les noyaux atomiques.

3. LE MODÈLE

Placés dans ce cadre, nous pouvons maintenant définir la physique du solide : c'est l'étude des propriétés des atomes et molécules associés en très grand nombre en matière compacte ordonnée. Pour saisir l'objet de cette étude, il n'est que de considérer une tige de fer et une tige de verre. L'une est facilement déformable, l'autre est cassante; l'une est opaque, l'autre est transparente; l'une conduit très bien l'électricité, l'autre est un isolant. Pourquoi? C'est précisément la réponse à cette question qui fait l'objet de la physique du solide. Cette réponse requiert évidemment un travail considérable, aussi bien théorique qu'expérimental, la vérité étant cernée de toujours plus près et les connaissances se perfectionnant par approximations successives. Ce processus s'appuie sur une méthode simple et efficace qu'il convient d'examiner de plus près : il s'agit d'établir un *modèle* du phénomène.

Relevons d'emblée que le modèle n'est aucunement l'apanage exclusif de la physique, mais l'outil dont se servent avec succès presque toutes les sciences. Tenant compte de son rôle primordial, essayons d'avoir une idée de sa nature générale et de son évolution en prenant l'exemple des électrons dans les métaux et les semi-conducteurs.

D'abord, le modèle est rudimentaire : on suppose que les électrons sont libres, c'est-à-dire qu'ils n'ont d'interaction ni avec leurs semblables, ni avec les ions positifs qui constituent le réseau; ils sont simplement contenus par la surface du cristal comme par les parois d'un récipient. Appliquant la mécanique classique, ce modèle livre des relations mathématiques correctes pour les métaux, exprimant exactement la proportionnalité entre la tension électrique et le courant (loi d'Ohm) et entre la conductivité électrique et la conductivité thermique (loi de Wiedemann-Franz). Mais pour calculer la chaleur spécifique, on est obligé d'abandonner la mécanique classique pour passer à la mécanique ondulatoire ou quantique, qui seule peut décrire correctement les phénomènes microscopiques.

Né nous disant pas encore pourquoi seuls certains cristaux sont métalliques, bien que toute matière contienne des électrons, ce modèle doit être perfectionné en introduisant une interaction entre les électrons et le réseau

cristallin, sous la forme d'un potentiel périodique. Cela conduit à la notion de bande d'énergie, autorisée ou interdite, qui fournit une partie de la réponse cherchée et explique, en plus, certaines propriétés magnétiques. Mais elle ne dit rien de la valeur absolue de la conductivité électrique, ni de son comportement en fonction de la température. Il faut en plus faire intervenir une perturbation de la périodicité du potentiel prenant la forme d'ondes élastiques, excitées thermiquement, qui interfèrent avec les ondes de matière électroniques; en langage de particules nous avons des phonons qui heurtent les électrons et les dévient de leur trajectoire. Cependant, aux très basses températures, la conductivité électrique peut devenir subitement infinie dans les métaux appelés supraconducteurs. Pour l'expliquer il faut introduire encore un nouvel élément : une attraction entre les électrons par l'intermédiaire des phonons. Elle associe les électrons par paires, ajustant la phase de leur onde matérielle dans des volumes si étendus que des imperfections microscopiques n'ont plus de prise sur les paires.

Ce schéma est applicable dans sa forme à d'autres problèmes et il nous révèle les attributs principaux du modèle. Celui-ci doit contenir un nombre suffisant d'éléments différents, reliés par un mécanisme simple parfaitement défini; il sert de squelette à une suite d'opérations mathématiques qui prédisent la valeur ou le comportement de certains paramètres. Il ne faut cependant jamais oublier que la matière elle-même est beaucoup plus complexe que le modèle et que personne ne sait ni ne saura exactement ce qu'elle est. Mais le modèle doit tenir compte de l'essentiel et négliger ou simplifier tous les aspects secondaires; pour cela, l'intuition est irremplaçable, car la difficulté majeure réside dans cette simplification qui doit se faire « à la bonne place », comme les économies dans une entreprise bien menée. Très souvent la validité du modèle, révélée par confrontation avec l'expérience, n'est que partielle et elle exige alors, ou bien un raffinement, ou bien l'introduction d'éléments nouveaux. Malgré toutes ces imperfections, le modèle reste un outil théorique efficace et son rattachement nécessaire à l'essence du phénomène fait ressortir les traits communs aux différentes substances ou à leurs diverses propriétés. Son avantage est ainsi évident : il contribue dans une très large mesure à unifier la connaissance, en dégageant des apparences multiples de la matière les principes qui la régissent.

Soulignons encore que la mécanique classique doit bien vite laisser la place à la mécanique quantique dans le traitement des modèles. Cette dernière a remarquablement fait progresser la connaissance de la matière; actuellement elle imprime sa marque à tous les travaux théoriques. Par l'intermédiaire de la physique du solide, elle a même passé dans le langage courant de la technique : des termes tels que « bande de valence » ou « bande de conduction », adoptés par la technique des semi-conducteurs, sont des notions typiques de la mécanique quantique.

Parmi les concepts fondamentaux sur lesquels s'appuient les modèles, deux se retrouvent dans d'autres disciplines aussi éloignées l'une de l'autre que la physique nucléaire et la biologie moléculaire : d'une part, les forces et les interactions agissant sur un très grand nombre d'éléments, d'autre part, la structure de l'ensemble maintenu par ces forces. Là-dessus se greffent encore les excitations collectives, intéressant un grand nombre d'éléments, et les défauts localisés, d'une importance considérable dans les solides. Voyons comment se présentent ces concepts et quelles sont leurs relations.

4. LES FORCES

Selon leur origine, on les classe en cinq catégories qui correspondent à des types de solides caractéristiques.

Les liaisons *ioniques* se rencontrent dans les sels, par exemple dans le sel de cuisine (fig. 3a). Le réseau est composé de deux éléments chimiques au moins qui, à l'état d'atomes isolés, ont leur couche électronique extérieure partiellement occupée, presque pleine pour l'un des éléments, presque vide pour l'autre. Comme une couche pleine est plus stable qu'une couche incomplète, l'électron supplémentaire de l'une va compléter l'autre; ceci transforme les atomes neutres en deux ions de charge électrique opposée, qui subissent alors une forte attraction électrostatique. La structure électronique et l'attraction sont isotropes, c'est-à-dire qu'il n'y a pas pour elles de direction privilégiée. C'est pourquoi les ions forment un empilement compact de sphères où les charges positives et négatives alternent, donnant un réseau cubique dans le cas du sel de cuisine. Les électrons sont fortement localisés dans les ions et les forces électrostatiques sont relativement grandes; ceci explique certaines propriétés de la structure: pas de conductivité électrique, transparence à la lumière et point de fusion élevé.

Le diamant fournit un exemple de liaison *covalente* (fig. 3b). Les électrons de la couche extérieure incomplète d'un atome ne sont pas transférés, mais partagés entre les voisins les plus proches; cet artifice permet de compléter les couches sans renoncer à la neutralité électrique. Cependant, les couches incomplètes possèdent une symétrie particulière, de sorte que les atomes ne peuvent se lier que dans des directions privilégiées. Ainsi, les voisins d'un atome de carbone forment dans le diamant un tétraèdre régulier. La liaison covalente étant également très forte, le point de fusion de ces cristaux est en général élevé et, à basse température, ils sont mauvais conducteurs et souvent transparents.

Dans la liaison *métallique*, un pas de plus est fait dans le partage des électrons (fig. 3c). Ceux-ci ne sont même plus localisables sur des liaisons bien définies, mais ils constituent un ensemble indistinct, analogue à un fluide distribué de façon quasi uniforme dans tout le cristal; un électron particulier est partagé par tous les ions. Ce fluide cimente plus ou moins fortement le squelette des charges positives résultantes; comme il est très mobile, il est le siège d'une grande conductivité électrique et thermique et il permet d'expliquer d'autres propriétés caractéristiques des métaux.

Dans ces trois types de liaisons, les molécules de l'état gazeux ou liquide sont méconnaissables dans le solide où elles forment en fait une molécule géante unique comprenant tout le cristal. Toutefois, dans certains corps, les molécules préservent leur identité (fig. 3d) et, lors de la solidification, elles s'empilent les unes sur les autres, maintenues par des forces d'origine électrodynamique relativement faibles et de courte portée, dites de *Van der Waals*. Ce sont les cristaux moléculaires, parmi lesquels on compte beaucoup de composés organiques et, à basse température, des corps volatils tels que l'hydrogène, l'oxygène, etc. Il est évident que ces cristaux ont un point de fusion relativement bas et que ce sont des isolants.

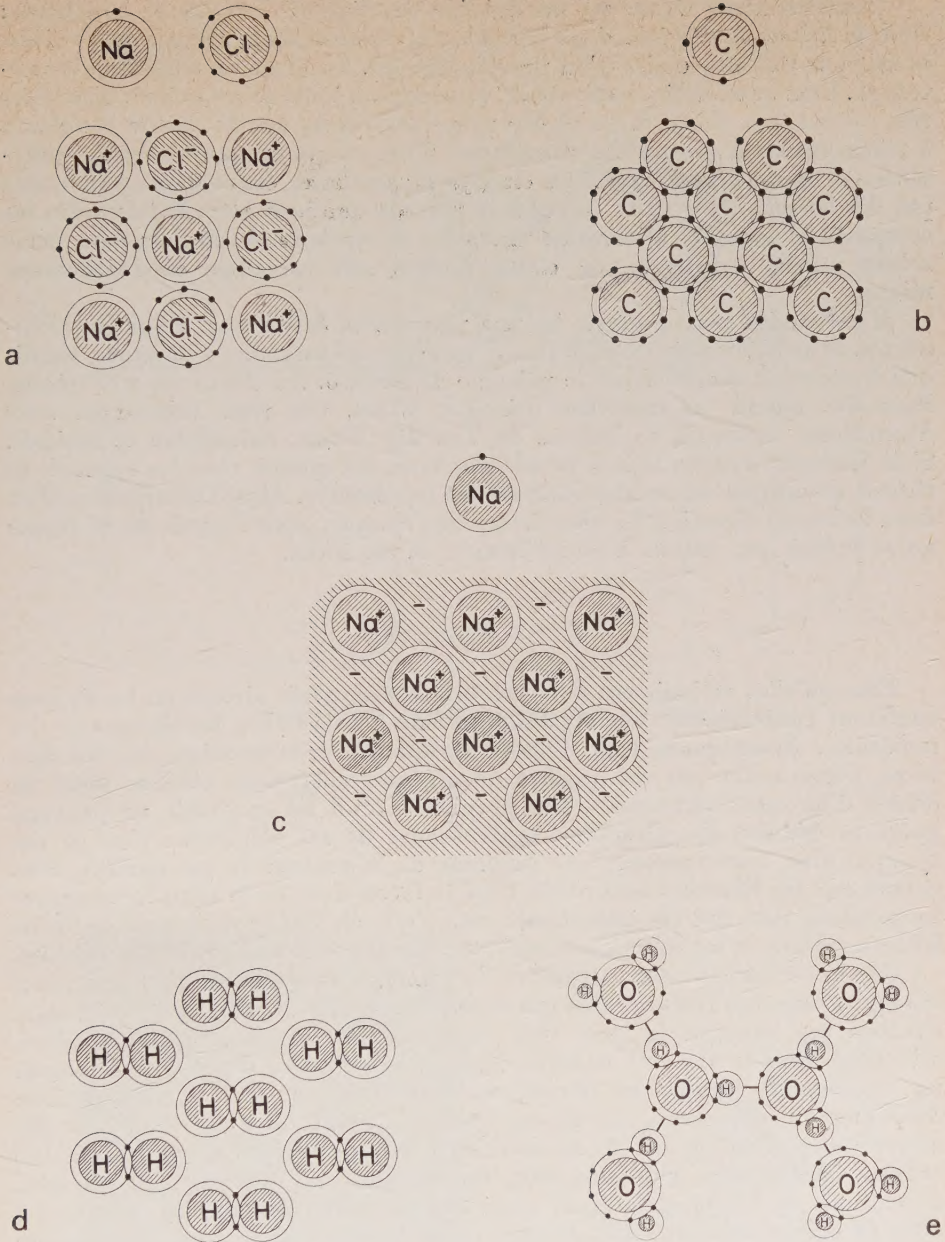


Fig. 3. Les types de liaisons dans les solides.

- a) Liaison ionique (sel de cuisine)
- b) Liaison covalente (diamant)
- c) Liaison métallique (sodium)
- d) Liaison moléculaire (hydrogène)
- e) Liaison hydrogène (glace).

Une cinquième classe est un hybride des liaisons ionique et covalente : c'est la *liaison hydrogène*, dans laquelle l'attraction entre les proches voisins se fait par l'intermédiaire d'un proton (fig. 3e). La glace en constitue le prototype. Bien que relativement faible, cette liaison jouit de propriétés directives très prononcées, de sorte qu'elle se prête aussi bien que la liaison covalente à l'élaboration de structures complexes. C'est ce qui se passe dans les polymères de la matière vivante, les chaînes moléculaires étant fixées entre elles par des liaisons hydrogène. Le rôle important que joue cette liaison dans les composés biologiques lui confère une place exceptionnelle et c'est pour cette raison qu'elle constitue une classe malgré son caractère essentiellement mixte.

Il est intéressant d'ouvrir ici une parenthèse historique. Pour les alchimistes, le soufre représentait le feu, le principe inflammable d'Aristote, tandis que le mercure matérialisait le principe de fluidité. Au début du XVII^e siècle, Paracelse ajouta un troisième principe, le sel. Ces trois substances sont d'excellents exemples de liaisons de Van der Waals, métallique et ionique. Si le diamant, avec sa liaison covalente, avait été ajouté, tous les types de la théorie quantique des solides auraient été représentés. Ainsi l'intuition guidait dans la bonne direction les chercheurs de l'époque, mais l'esprit de ce temps ne se prêtait pas encore à l'exploitation de ces idées.

5. LA STRUCTURE

Bien qu'elles ne jouissent pas toujours de propriétés directives, les liaisons confèrent généralement une structure définie à l'ensemble des atomes et des molécules. Remarquons tout d'abord la quantité astronomique de ces derniers, s'exprimant par un nombre de quelque vingt-trois chiffres pour un cristal d'un centimètre cube. Les propriétés d'un tel ensemble ne peuvent guère se déduire des propriétés individuelles de ses éléments : c'est le cas typique d'un tout foncièrement différent de la somme de ses parties. Plus encore que les éléments assemblés, c'est la façon dont ils le sont, la structure proprement dite qui est importante, car c'est elle qui régit souverainement les interactions et les étend au cristal tout entier par des effets de coopération.

Ce qui caractérise cette structure du solide, c'est qu'elle est généralement le siège d'un ordre remarquable qui se manifeste dans la *périodicité* du réseau. Prenons par exemple la silice qui, dans certaines conditions particulières, cristallise dans le système cubique (fig. 4). Les atomes de silicium forment un empilement régulier de tétraèdres ; dans la maille élémentaire, période fondamentale du réseau, six de ces atomes forment des anneaux, avec les atomes d'oxygène placés à mi-chemin entre les atomes de silicium. Les cellules élémentaires cubiques sont simplement juxtaposées dans les trois dimensions de l'espace, formant ainsi le cristal macroscopique. Celui-ci est donc un édifice dans lequel les briques rigoureusement identiques sont placées par la nature dans un ordre compact parfait.

Cette double exigence d'occupation complète et périodique de l'espace limite le nombre de formes possibles pour les cellules élémentaires. En effet, chacun sait que les seuls polygones simples tous identiques qui peuvent recouvrir le plan sans lacune sont des carrés, des rectangles, des parallélogrammes, des triangles ou des hexagones. Il en est de même pour les mailles

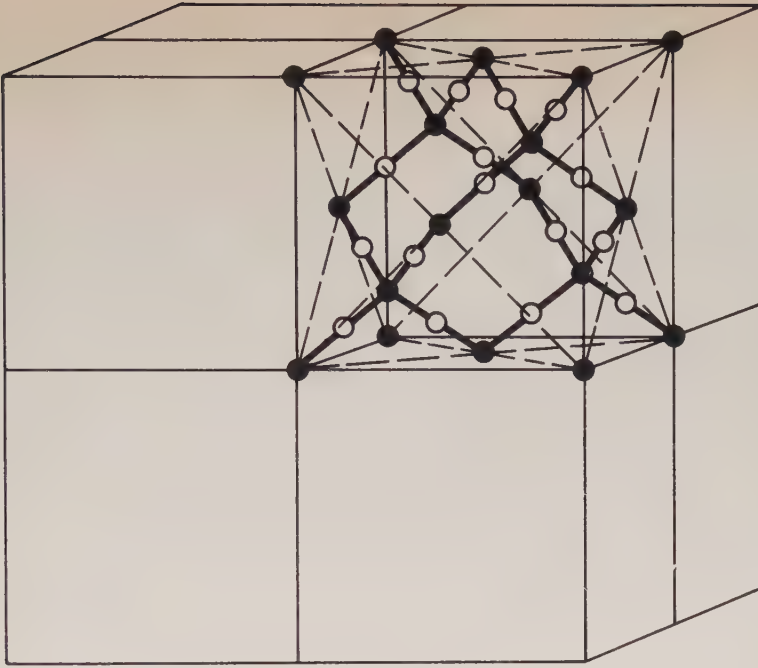


Fig. 4. Maille élémentaire de la silice, dans sa forme cubique.

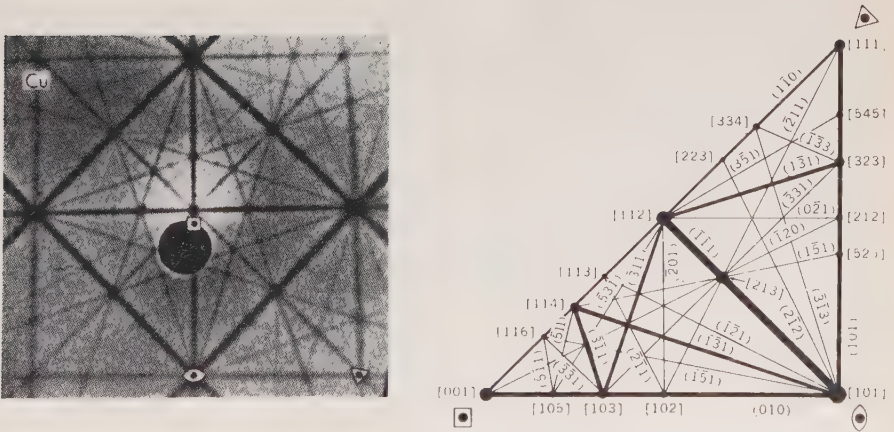


Fig. 5. Effet de blocage avec des protons de 150 keV au voisinage de l'axe $[001]$ dans un cristal de cuivre. (D'après Barrett, Mueller et White, J. Appl. Phys. 39, p. 4697 (1968), avec leur autorisation).

du réseau cristallin qui doivent remplir sans lacune tout l'espace à trois dimensions. Les formes possibles se ramènent à quatorze classes, formant ce qu'on appelle les réseaux de Bravais et manifestant diverses symétries caractéristiques.

L'existence d'un réseau périodique est confirmée indirectement par la diffraction des rayons X, des électrons ou des neutrons. Elle l'est également par le phénomène de canalisation de particules chargées de haute énergie : lorsque celles-ci pénètrent dans un cristal parallèlement aux canaux rectilignes que laissent les atomes entre eux, elles sont partiellement concentrées par le potentiel réticulaire sur des trajectoires stables le long des axes des canaux ; comme la densité électronique y est réduite, il en va de même du pouvoir de freinage, de sorte que ces particules pénètrent dans le cristal bien plus profondément que si elles se déplaçaient dans une direction arbitraire.

Dans le phénomène complémentaire (effet de blocage), les particules émises par les noyaux atomiques du cristal lui-même se propagent dans toutes les directions, sauf dans celles des canaux où elles ne peuvent pas entrer ; à l'extérieur du cristal, la distribution de leur intensité révèle clairement ces directions particulières (fig. 5).

Une confirmation plus directe de l'ordre réticulaire est fournie par les ions émis par une pointe extrêmement fine dans un champ électrique très intense (fig. 6). La densité de cette émission dépend de la structure atomique de la surface ; celle-ci est quasi sphérique et elle coupe les plans réticulaires selon un motif facile à prédire. Comme la géométrie du dispositif produit un agrandissement considérable, on peut, par cette méthode, distinguer les atomes individuels et observer ainsi directement la structure du réseau.

Il convient de préciser que tous les solides n'ont pas une structure périodique ; plusieurs, parmi lesquels se trouvent les verres et certaines céramiques, ont une structure amorphe. Une des formes du quartz, par exemple, est vitreuse et peut se concevoir comme une modification du réseau parfait, donnant des cellules distordues et empilées irrégulièrement en laissant des vides çà et là ; cependant, un ordre à courte portée est maintenu, car chaque atome de silicium est toujours relié à quatre voisins par l'intermédiaire de quatre atomes d'oxygène. Il est évident que la description mathématique d'une telle structure est beaucoup plus difficile que celle d'une structure ordonnée. C'est pourquoi les solides amorphes sont encore traités en parents pauvres et de caractère difficile ; leur étude est beaucoup moins avancée que celle des cristaux, à laquelle nous nous limiterons.

6. LES EXCITATIONS COLLECTIVES

Malgré son rôle prépondérant dans la théorie, le réseau périodique ne suffit pas à expliquer toutes les propriétés connues des solides. On peut montrer en effet qu'un ensemble d'électrons n'y subit aucun effet dissipateur d'énergie, ce qui est en contradiction flagrante avec la résistivité finie des métaux et des semi-conducteurs habituels. Il faut donc admettre que la périodicité est rompue par un mécanisme exprimant l'augmentation de l'énergie du réseau, car la périodicité stricte est l'état d'énergie minimale, favorisé à basse température. Selon la théorie quantique du solide, cette énergie supplémentaire est fournie par paquets ; cela correspond à la création d'états excités discrets,

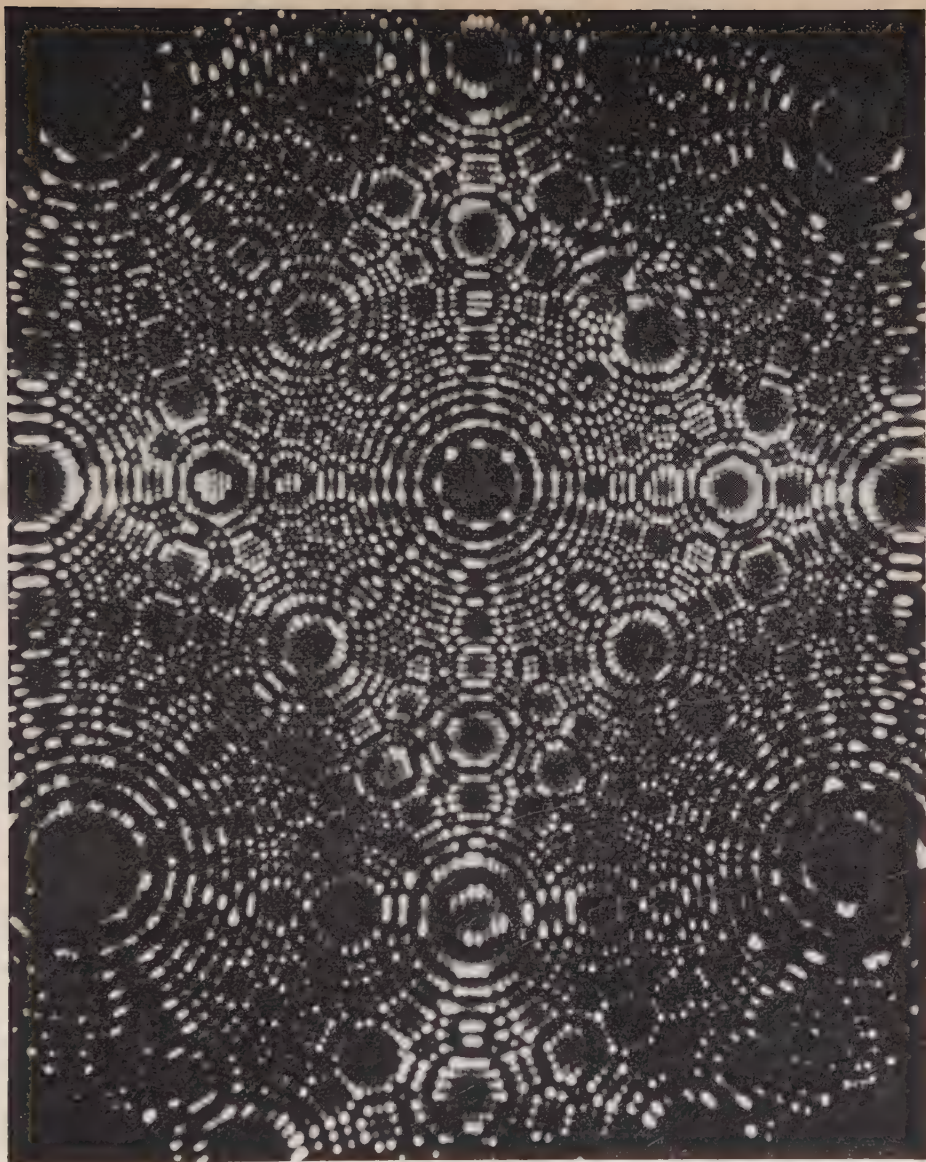


Fig. 6. Emission ionique, dans un champ électrique intense, d'une pointe d'iridium de 400 Å de rayon. Agrandissement moyen : 2 000 000

(Photo : Prof. E.-W. Müller, Pennsylvania State University).

qui sont des modifications plus ou moins localisées de la structure. Ces excitations se manifestent sous de nombreuses formes et peuvent être considérées comme des particules de nature à la fois corpusculaire et ondulatoire. Ce sont par exemple :

- les *phonons*, excitations d'ondes élastiques ou de vibrations harmoniques des atomes du réseau;
- les *photons*, excitations du champ électromagnétique;
- les *plasmons*, excitations d'ondes de densité électronique;
- les *magnons*, oscillations collectives du moment magnétique des électrons;
- les *polarons*, couplant, dans les cristaux ioniques, un électron et la déformation du réseau qu'il provoque, considérée comme un nuage de phonons;
- les *polaritons*, qui eux sont un mélange de phonons et de photons;
- les *excitons*, caractérisant un état énergétique supérieur, qui passe d'un atome ou d'un groupe d'atomes à un autre.

Une propriété essentielle de toutes ces particules est de pouvoir agir l'une sur l'autre, ce qui se traduit non seulement par des échanges d'énergie et de quantité de mouvement, mais aussi par la création de nouvelles particules, ou par l'annihilation de particules existantes.

7. CONSÉQUENCES DE LA PÉRIODICITÉ DU RÉSEAU

A première vue, ces particules se comportent dans un cristal comme les molécules d'un gaz entre les parois d'un récipient, exécutant des mouvements désordonnés activés thermiquement. Mais une analyse plus fine révèle un effet particulier produit par la périodicité du réseau. Celui-ci peut être considéré comme une ondulation spatiale du potentiel dans lequel se meuvent les particules; or, celles-ci possèdent en plus de leur nature corpusculaire une nature ondulatoire spatio-temporelle. On peut donc s'attendre à des phénomènes d'*interférence* entre les deux ondes, celle du réseau et celle de la particule, lorsque les longueurs d'onde sont égales.

Un cas analogue, qui ne se produit que dans le temps, nous est fourni par l'*effet stroboscopique*. Chacun a remarqué que dans les anciens films, les roues des voitures semblent parfois tourner en arrière bien que le véhicule se déplace vers l'avant. Pour en comprendre la raison, considérons comment apparaît, dans une séquence cinématographique, une roue à six rayons, dont la vitesse de rotation va croissant (fig. 7). Tant que l'angle décrit par la roue entre deux images est inférieur à la moitié de l'angle entre deux rayons, il y a concordance en amplitude et en direction entre la vitesse apparente et la vitesse réelle. Si celle-ci croît au delà de la vitesse critique, la rotation apparente s'inverse brusquement parce que le système visuel, au lieu de suivre le même rayon, enregistre celui qui se trouve dans la position la plus proche de la précédente. Quand cette nouvelle position relative se situe en arrière, par rapport au sens réel, le sens apparent de rotation semble inversé. Si la vitesse réelle croît encore, la vitesse apparente augmente algébriquement pour se renverser à une deuxième vitesse critique et ainsi de suite. On a ainsi une interférence entre la fréquence des images et la fréquence de passage des rayons de la roue. Elle empêche la vitesse apparente de dépasser en valeur absolue une certaine limite, le renversement subit servant d'échappatoire.

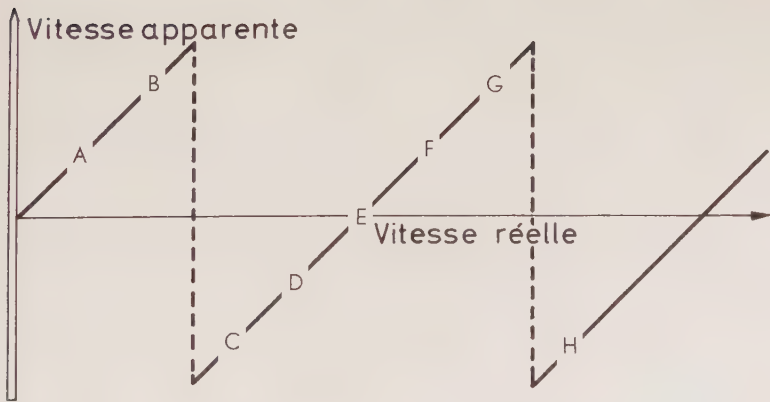
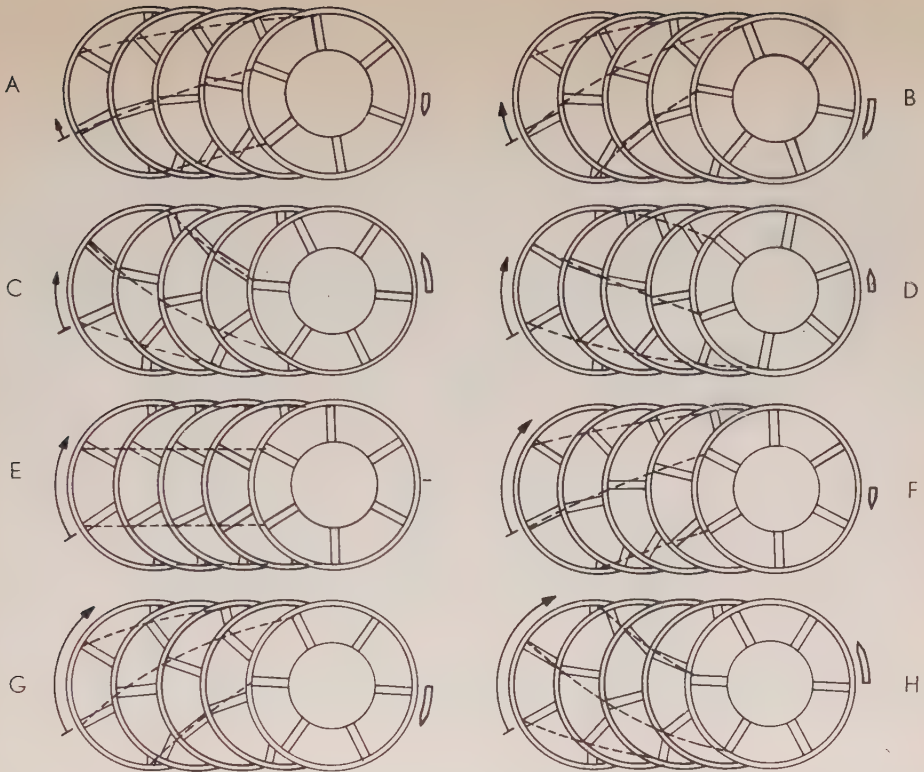


Fig. 7. Effet stroboscopique avec une roue tournant à une vitesse réelle croissante; la vitesse apparente reste limitée.

De façon analogue, si, au sein d'un cristal, une particule est accélérée, sa longueur d'onde devient toujours plus petite. La vitesse critique est atteinte lorsque cette longueur d'onde est égale à la période du réseau : on a une inversion brusque de la vitesse effective (plus exactement de la quantité de mouvement) suivie d'une croissance algébrique vers des valeurs positives. Cette limitation de la longueur d'onde montre simplement qu'une onde trop courte perd sa signification physique dans un réseau, car le même effet peut être produit par une onde plus longue. Par exemple (fig. 8), les déviations verticales d'une chaîne d'atomes peuvent être interprétées par deux ondes différentes : l'une est de longueur supérieure et l'autre est de longueur inférieure à la distance interatomique, la constante réticulaire. Si l'onde la plus courte glisse vers la droite, on obtient de nouvelles positions atomiques qui sont exactement les mêmes que si l'onde la plus longue glisse vers la gauche d'une demi-constante réticulaire environ.

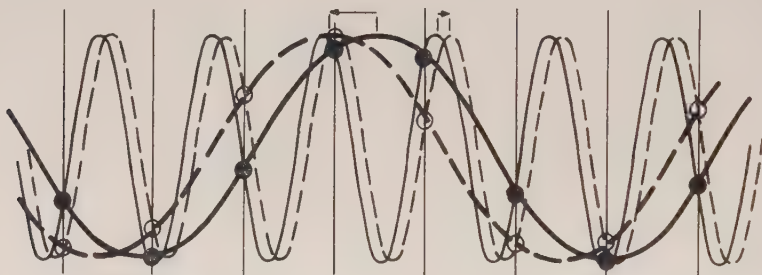


Fig. 8. Equivoque de la longueur d'onde avec une chaîne d'atomes.
Cercles noirs : position des atomes avant le mouvement.
Cercles blancs : position des atomes après le mouvement.
Trait gras : onde longue; trait fin : onde courte.
Trait continu : position des ondes avant le mouvement.
Trait pointillé : position des ondes après le mouvement.

8. LA ZONE DE BRILLOUIN

Ainsi, il est superflu de faire intervenir des ondes trop courtes. Par commodité, le physicien travaille plutôt avec l'inverse de la longueur d'onde, appelé nombre d'onde (c'est le nombre d'ondes contenues dans l'unité de longueur), qui a l'avantage d'avoir une signification dynamique directe, étant proportionnel à la quantité de mouvement de la particule. Ainsi, pour la chaîne unidimensionnelle, son domaine significatif s'étend entre zéro et l'inverse de la constante réticulaire.

Cependant, un cristal réel n'est pas une construction linéaire; il occupe les trois dimensions de l'espace. Pour généraliser ce procédé d'inversion, on va donc représenter le nombre d'onde par un vecteur, pointant dans la direction de propagation des ondes. Pour inverser le réseau cristallin, on considère les systèmes de plans parallèles qui contiennent les nœuds du réseau; à chaque système, on attribue un vecteur perpendiculaire, dont la longueur est proportionnelle à l'inverse de la distance séparant deux plans voisins.

L'ensemble de ces vecteurs définit un nouveau réseau, appelé réseau réciproque, par opposition au réseau primitif appelé réseau direct. Il reflète fidèlement toutes les propriétés de symétrie de ce dernier; ainsi, à un réseau direct cubique, hexagonal ou tétragonal correspond un réseau réciproque qui est aussi cubique, hexagonal ou tétragonal (fig. 9).

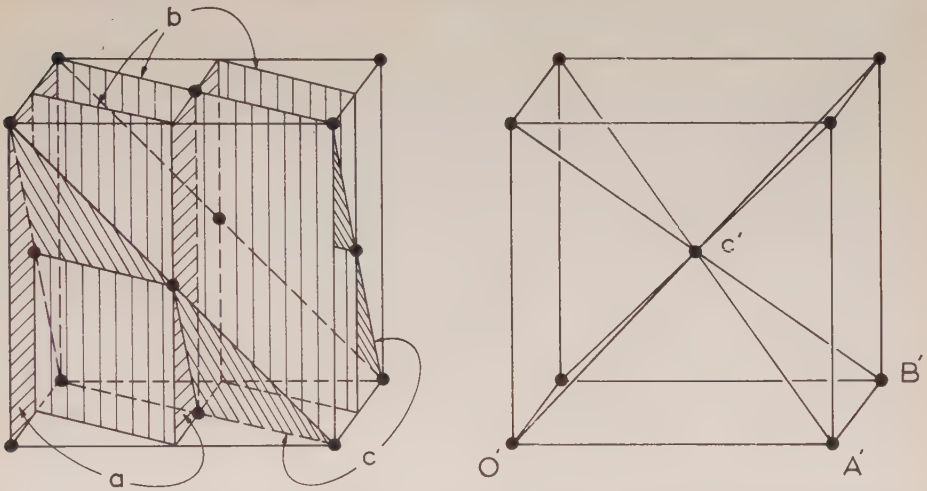


Fig. 9. Réseau réciproque. A chaque système de plans a , b , c dans le réseau direct (cubique à faces centrées) correspond un nœud A' , B' , C' du réseau réciproque (cubique centré).

A cause du phénomène d'interférence décrit plus haut, les vecteurs d'onde possèdent dans chaque direction une longueur critique qui délimite leur domaine de signification physique. L'ensemble de ces vecteurs critiques définit donc dans le réseau réciproque une surface, qui est un polyèdre plus ou moins compliqué et dont l'intérieur constitue ce qu'on appelle la première zone de Brillouin (fig. 10).

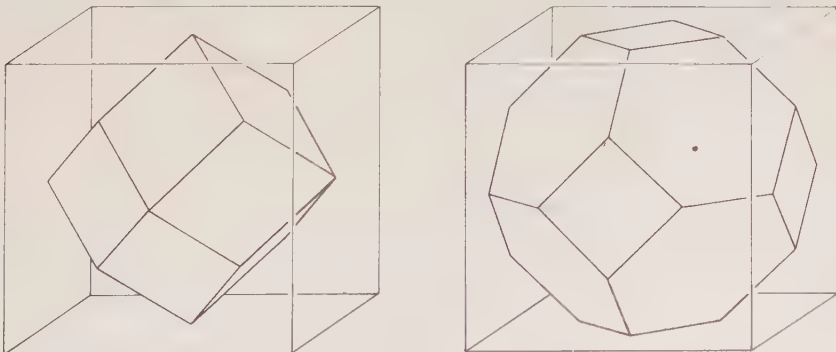


Fig. 10. Première zone de Brillouin :

a) réseau cubique centré;

b) réseau cubique à faces centrées.

Ces considérations permettent ainsi de passer du réseau direct s'étendant à l'infini dans l'espace et des particules de vitesse arbitraire, à un système unique et fini, purement géométrique, où le facteur temps n'intervient pas. Ce dernier système présente l'avantage de se prêter beaucoup plus facilement aux calculs. La connaissance des phénomènes survenant dans le cristal peut se réduire en grande partie à la connaissance de la grandeur physique fondamentale, l'énergie, associée ici à un vecteur d'onde pris à l'intérieur de la zone de Brillouin. Mathématiquement, c'est une fonction continue et multivalente dans un espace limité à trois dimensions qui exprime en quelque sorte l'essence des propriétés dynamiques du cristal (fig. 11). Des résultats qualitatifs s'obtiennent très rapidement en appliquant la théorie des groupes à la fonction d'énergie, c'est-à-dire en analysant les propriétés de symétrie de cette dernière; mais, à côté de ce procédé élégant, il est nécessaire de recourir à d'autres méthodes qui sont parfois très complexes et vont jusqu'à la résolution numérique des problèmes par ordinateur.

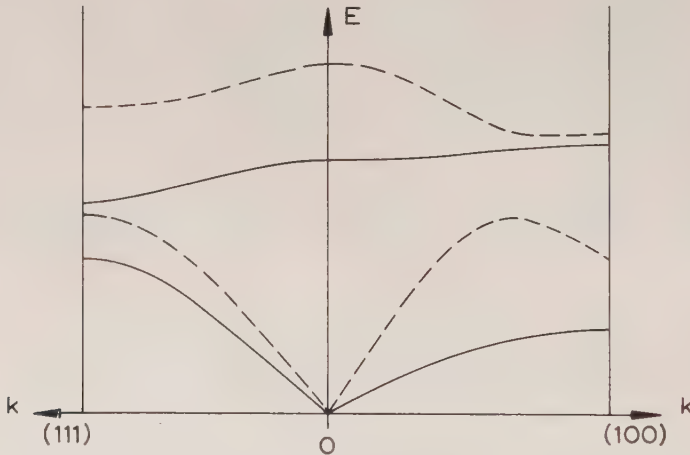


Fig. 11. Représentation schématique de l'énergie des phonons en fonction de leur nombre d'onde dans le bromure de potassium le long de deux directions principales du réseau réciproque.

Trait continu : phonons transversaux.

Trait pointillé : phonons longitudinaux.

Branches supérieures : phonons optiques.

Branches inférieures : phonons acoustiques.

9. LES DÉFAUTS

En plus de tous les concepts définis jusqu'ici, il est indispensable de mentionner encore les défauts de structure qui jouent un rôle de première importance dans un grand nombre de phénomènes.

Le défaut principal, qui est inévitable pour des raisons évidentes, est constitué par la surface même du cristal, soit que la structure matérielle du réseau s'y arrête brusquement, soit qu'elle passe d'une orientation à

une autre dans le cas d'interfaces. Le rôle de ces dernières est prépondérant dans les corps polycristallins, tels que les métaux et les céramiques; les formes irrégulières peuvent compliquer singulièrement le traitement des problèmes qu'elles posent.

Il est aussi très difficile d'éliminer pratiquement les défauts linéaires appelés *dislocations*. Ce sont des défauts d'empilement où par exemple un plan d'atomes est brusquement interrompu, ce qui déforme fortement toute une région à son extrémité (fig. 12a). Les dislocations sont responsables de la plasticité des cristaux. Sous l'action de tensions internes, même relativement faibles, elles peuvent se mouvoir par bonds successifs, un peu comme le cavalier d'une fermeture-éclair, à chaque bond déplaçant d'une constante réticulaire toute une partie du réseau. L'effet cumulé de plusieurs dislocations peut ainsi produire une déformation macroscopique du cristal. Avec un autre type de dislocation, le réseau se présente comme après une coupure partielle suivie d'un déplacement relatif des deux régions séparées (fig. 12b). Les plans réticulaires qui sont normalement parallèles les uns aux autres, se trouvent alors reliés en une seule surface hélicoïdale, semblable à un escalier à vis. C'est ce type de dislocation qui permet la croissance des cristaux : elle se fait par adjonction d'atomes le long de la marche superficielle où émerge la dislocation. Ce mécanisme donne lieu à une croissance en spirale, observable souvent au microscope.

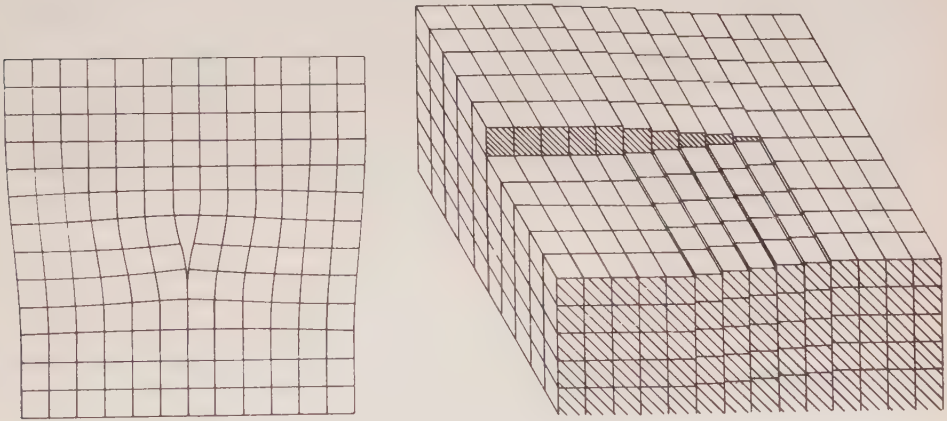


Fig. 12. Modèles de dislocation :

a) en coin,

b) en vis.

Il existe encore un grand nombre d'espèces de défauts ponctuels dont voici les principales :

Les *lacunes* sont des places vides dans le réseau, leur occupant ayant diffusé à la surface, à moins qu'il ne reste pris entre les plans réticulaires sous la forme d'un *interstitiel*;

des atomes peuvent être *ionisés*, perdant un électron qui peut rester pris dans quelque *piège*;

il peut y avoir substitution d'un atome de nature *isotopique* différente, c'est-à-dire jouissant des mêmes propriétés chimiques, mais avec une masse différente;

finalement, citons le riche assortiment des *impuretés chimiques*, atomes ou molécules autres que celles du réseau; parmi ces impuretés, relevons les « *donneurs* », qui libèrent très facilement un de leurs électrons, et les « *accepteurs* », qui, au contraire, sont des mangeurs d'électrons, deux espèces sur lesquelles repose toute l'électronique des semi-conducteurs.

Un trait commun à tous les défauts est d'influer sur les propriétés tout autant que le cristal qui leur sert d'hôte. Ils peuvent le faire tout d'abord en modifiant les mécanismes. Par exemple, des ions bivalents introduits dans un cristal de sel de cuisine augmentent la diffusion des constituants; des atomes étrangers répartis dans un métal augmentent sa résistivité électrique à basse température, tandis qu'ils peuvent la diminuer dans un semi-conducteur. Mais ce qui confère une importance particulière aux défauts, c'est qu'ils peuvent susciter des phénomènes qui n'existent pas dans le cristal parfait. Par exemple, un excédent minime de sodium colore fortement le cristal de sel de cuisine, une trace de thallium le rend luminescent; comme nous l'avons vu, les dislocations sont à l'origine de la plasticité. Certains des effets ci-dessus s'observent aussi dans les liquides et les gaz, mais les solides peuvent y être incomparablement plus sensibles. Ainsi, une concentration d'un milliardième de gallium ou d'arsenic dans le germanium multiplie sa conductivité électrique par mille et fait d'un isolant un matériau utilisable pour fabriquer des transistors; l'oxyde de nickel, qui est aussi un isolant à l'état pur, devient 10^{13} fois plus conducteur par l'adjonction de 1 % de lithium.

Malgré leur petitesse et leur faible nombre, les défauts ont une importance considérable, non seulement pour la science pure, mais aussi pour les applications techniques et leurs conséquences économiques. En physique du solide, ce sont les défauts qui rendent les cristaux intéressants, tout comme en littérature, ce sont les défauts de caractère des hommes qui servent de thème principal aux romans et pièces de théâtre.

10. BRANCHES ET DÉVELOPPEMENT DE LA PHYSIQUE DU SOLIDE

La définition et la classification des branches de la physique du solide n'est pas sans comporter quelque arbitraire, car la frontière entre deux domaines de la connaissance est souvent tracée plus par les conventions ou par obéissance à la tradition qu'elle n'est dictée par les matières elles-mêmes. Dans le tableau ci-après, nous avons reporté les branches telles qu'elles sont énumérées dans le périodique bibliographique *Physics Abstracts*. On remarquera qu'elles couvrent toute une plage allant des propriétés fondamentales à l'échelle atomique jusqu'aux propriétés macroscopiques susceptibles d'application pratique. Pour estimer l'importance relative des branches, nous avons reporté le nombre de publications parues en 1966; il ne peut s'agir là que d'une approximation, car presque tous les travaux publiés relèvent de plusieurs branches, mais n'ont été comptés que dans une seule. Le nombre total est voisin de treize mille, alors qu'il n'atteignait que trois mille environ en 1956. Ce taux annuel de croissance de 15 % révèle la rapidité avec laquelle cette science se développe de nos jours. Si on extrapole la tendance actuelle,

RÉPARTITION DES PUBLICATIONS DE PHYSIQUE DU SOLIDE EN 1966
(SELON PHYSICS ABSTRACTS)

<i>Branches</i>		<i>Nombre de publications (en chiffres ronds)</i>	
Forces atomiques et molé- culaires, équilibres	Champs internes	550	
	Transformations de phase	400	
	Surface	350	
	Substances amorphes	100	1400
Propriétés du réseau péri- odique	Paramètres réticulaires	650	
	Mécanismes	200	
	Cristallographie	600	
	Texture	200	1650
Défauts du réseau	Défauts	700	
	Centres de couleur	200	
	Dégâts par radiation	200	1100
Propriétés macroscopiques (sans l'électromagnétisme)	Propriétés mécaniques	1000	
	» acoustiques	150	
	» thermiques	400	
	Diffusion	300	1850
Etats électroniques			750
Electrodynamique	Métaux	350	
	Supraconducteurs	500	
	Semi-conducteurs	900	
	Propriétés diélectriques	300	
	» thermoélectriques	100	
	» photoélectriques	250	
	Emission ionique et électrique	350	2750
Magnétisme	Dia- et paramagnétisme	200	
	Ferromagnétisme	450	
	Ferrimagnétisme	150	
	Antiferromagnétisme	200	
	Résonances magnétiques	800	1800
Optique	Propriétés optiques	1000	
	Luminescence	550	1550
			12850

il semble fort probable que cette croissance se poursuivra encore pendant plusieurs décennies; elle devra forcément atteindre une fois un plafond, mais il est impossible d'en prédire le niveau, ni l'époque. Quant à l'évolution des connaissances, elle marchera certainement dans le chemin tracé actuellement par les méthodes de résolution des problèmes à plusieurs corps, auxquels l'esprit humain s'attaque depuis les débuts de l'astronomie mathématique, et qui sont un des thèmes principaux de toute la physique moderne.

Une voie essentiellement nouvelle semble maintenant s'ouvrir du côté de la biologie. On peut s'attendre à une évolution qui associera ces deux disciplines à la chimie pour en susciter une nouvelle, appliquée à un domaine de complexité supérieure. Par ses applications, cette science aura sur l'être humain une emprise directe extrêmement profonde et elle pourrait changer les conditions de vie de façon peut-être plus radicale encore que la maîtrise de l'énergie nucléaire. Si l'humanité peut en arriver là, il faut lui souhaiter assez de sagesse pour faire de cette science sa servante et non l'instrument de son extermination ou de son asservissement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR UNE ÉTUDE PLUS APPROFONDIE :

- KITTEL C., *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
KITTEL, C., *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, Paris, 1958.
ZIMAN, J.-M., *Principles of the theory of solids*. Cambridge University Press, 1964.
HELLWEGE, K.-H., *Einführung in die Festkörperphysik*. Heidelberger Taschenbücher, Springer Verlag, 1968.
AZAROFF, L., *Introduction to solids*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.
SEITZ, F. et TURNBULL, D. (éditeurs), *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*. Série débutant en 1955, Academic Press, New York.

SOMMAIRE DES SEPT FASCICULES PRÉCÉDENTS

37^{me} année, 1961

- J. DE PRINS, chargé de cours à l'Université libre de Bruxelles : *Application des masers à $N^{15} H_3$ à la mesure et à la définition du temps.*

38^{me} année, 1962

- E. GUYOT, professeur à l'Université de Neuchâtel : *La figure de la Terre.*
R. VUILLE, privat-docent de radiochimie à l'Université de Neuchâtel : *Quelques applications des radioéléments.*
M.-M. KRAFT, Musée botanique de Lausanne : *Etat actuel de la mycologie.*
J.-P. PORTMANN, chargé de cours à l'Université de Neuchâtel : *Louis Agassiz, pionnier de la glaciologie.*

39^{me} année, 1963

- F. ZWICKY, California Institute of Technology, Pasadena (U.S.A.) : *L'univers vu par les astronomes.*
A. BURGER, privat-docent à l'Université de Neuchâtel : *Aspects et perspectives de l'hydrogéologie.*
J. M. SAURER, professeur au Gymnase de Bienne : *Le rôle du proton en chimie : la protolyse.*

40^{me} année, 1964

- E. JEANNET, professeur à l'Université de Neuchâtel : *Les réactions nucléaires à haute énergie.*
R. MERCIER, professeur à l'Ecole Polytechnique de Lausanne : *Sur la nature électromagnétique de la lumière.*

41^{me} année, 1965

- M. J. E. GOLAY, Rumson (N.-J., U.S.A.) : *Réflexions d'un ingénieur des communications.*
A. JACOT-GUILLARMOD, professeur à l'Université de Neuchâtel : *Le développement de la chimie des hormones et l'avenir de la médecine.*
C. FAVARGER, professeur à l'Université de Neuchâtel : *Géographie botanique et linguistique géographique.*

42/43^{me} années, 1966/67

- J.-P. SCHAEER, professeur à l'Université de Neuchâtel : *Ampleur et vitesse des déformations de la croûte terrestre.*
J.-P. BARGETZI, professeur à l'Université de Neuchâtel : *Prédominance de la forme dans les mécanismes biochimiques.*
P.-Y. BLANC, privat-docent à l'Université de Neuchâtel : *La recherche et l'application des pesticides.*

44^{me} année, 1968

- S. GAGNEBIN, ancien professeur de méthodologie des sciences à l'Université de Neuchâtel : *Réflexions sur la science et son histoire.*
R. REY, Chargé de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique — Institut de Géologie, Rennes (France) : *L'Oligocène à partir des mollusques continentaux.*
Y.-R. NAVES, professeur à l'Université de Neuchâtel ; précédemment directeur scientifique de Givaudan & C^{ie} à Vernier-Genève : *Le parfum.*